

アカデミックプログラム [A講演] | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:40 [F]2105(第4学舎 2号館 [1階] 2105)

[[F]2105-2am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：今井 喜胤、諸橋 直弥

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2105-2am-01]

ビス(ベンゾチアゾリル)メタン誘導体の結晶構造と性質

○大垣 哉斗¹、戸田 智之²、岡崎 雅明³、太田 俊³ (1. 弘前大理工、2. 長岡技科大院工、3. 弘前大院理工)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2105-2am-02]

キラルなマレイミド-フラン付加体が形成する固溶体の熱分析と結晶構造解析

○小林 嶺¹、桶谷 龍成²、久木 一朗² (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2105-2am-03]

軸不斉をもつナフタミド誘導体のラセミ化合物からConglomerateへの構造転移

○池田 紗希¹、桶谷 龍成¹、久木 一朗¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2105-2am-04]

ブタジンを導入したクリセン誘導体の合成と結晶構造および高圧下での蛍光挙動の追跡

○神山 凌弥¹、新堀 魁星¹、中本 有紀¹、加賀山 朋子¹、桶谷 龍成¹、久木 一朗¹ (1. 阪大院基礎工)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2105-2am-05]

9,10-ジシラトリプチセン—骨格構築反応を利用した共有結合性二次元有機構造体の合成

○山原 奈々^{1,2}、小倉 真理^{1,2}、庄子 良晃^{1,2,3}、福島 孝典^{1,2,3} (1. 科学大物質理工、2. 科学大化生研、3. 科学大ASMat)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 英語

10:00 ~ 10:10

[[F]2105-2am-06]

バンドフィリングエンジニアリングに基づくTTFベースの共有結合有機フレームワークにおける電子状態変調

○李 鑫雨¹、吉田 幸大¹、矢坂 聡一朗¹、前里 光彦¹、北川 宏¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2105-2am-07]

ダイポールを有する新規トリプチセンの合成とその物性

○山本 光¹、陳 旻究² (1. 北海道大学大学院総合化学学院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2105-2am-08]

トリアルキルシリル基を有するドナー・アクセプター型分子の結晶内配列構造と固体光物性

○米澤 毅治¹、陳 旻究²、伊藤 肇^{2,3} (1. 北海道大学大学院総合化学学院、2. 北海道大学 WPI-ICReDD、3. 北海道大学大学院工学研究院)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2105-2am-09]

波長選択的赤外線放射を用いた結晶多形制御

○藤内 謙光¹、近藤 良夫² (1. 大阪大学、2. 日本ガイシ)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2105-2am-10]

高フッ素化トリフェニルメチルアミンと1,8-アントラセンジスルホン酸からなる蛍光性多孔質有機塩の構築とPFASの検知

○中島 蒼生²、中村 彰太郎^{1,2}、藤内 謙光^{1,2} (1. 阪大工、2. 阪大院工)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2105-2am-11]

含フッ素アニオンからなる有機イオン結晶のガス吸着特性および多孔性評価

○丹沢 駿介¹、豊田 良順¹、坂本 良太¹、高石 慎也¹ (1. 東北大・理)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2105-2am-12]

遠隔立体効果による銅(I)多核錯体の発光色スイッチング

○小柴 今日子¹、杉安 和憲¹、渡邊 雄一郎¹ (1. 京大院工)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2105-2am-13]

2,2'-チオジフェノール誘導体と1-ピレンカルボン酸を配位子とする四核亜鉛錯体の結晶による有機分子の選択的捕捉

○下河原 佑衣¹、原 佳祐¹、佐藤 玲温¹、諸橋 直弥¹、服部 徹太郎¹ (1. 東北大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2105-2am-14]

ソルベントグリーン3結晶の光熱共振固有振動の偏光依存性

○長谷部 翔大¹、萩原 佑紀¹、朝日 透¹、小島 秀子¹ (1. 早大)

ビス(ベンゾチアゾリル)メタン誘導体の結晶構造と性質

(弘前大理工¹・長岡技科大理工²・弘前大院理工³) ○大垣哉斗¹・戸田智之²・岡崎雅明³・太田俊³

Crystal structures and properties of bis(benzothiazolyl)methane derivatives (¹ *Fac. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ.*, ² *Dept. of Mater. Sci. and Bioeng., Nagaoka Univ. of Tech.*, ³ *Grad. Sch. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ.*) ○Kanato Ohgaki,¹ Tomoyuki Toda,² Masaaki Okazaki,³ Shun Ohta³

Here, we report the crystal structures and the properties of bis(benzothiazolyl)methane derivatives.²⁾ The single crystal X-ray diffraction analysis of **1** exhibited that the enamine tautomers are continuously stacked via the π - π interactions among benzothiazole rings (Fig. 1c). The crystals of **1** showed green emission under 450 nm UV irradiation. When a CH₂Cl₂/ethanol solution of **2** was kept standing at room temperature in air, the formation of **3** was confirmed.(Fig. 1d). This presentation also reports the reactivities of **1** and **2** toward TEMPO. **Keywords** : Benzothiazole; Single-crystal X-ray Diffraction Analysis; Fluorescence; Radical Reaction

我々はこれまで、ビス(ベンゾイミダゾール)配位子を有する金属錯体 **A–C** (Fig. 1a) が N–H···Cl 水素結合により水素結合性有機構造体を構築することを報告している¹⁾。本研究では、配位子が持つベンゾイミダゾール環をベンゾチアゾールへと変更することによるネットワーク構造への影響を調べるため、まず、ビス(ベンゾチアゾール)誘導体 **1** および **2** (Fig. 1b) の合成に取り組んだ²⁾。本発表では、その過程で見出した **1** と **2** の結晶構造および性質を報告する。

2-アミノベンゼンチオールとフェニルあるいはエチル基を持つマロン酸ジエチルとの反応により、化合物 **1** あるいは **2** を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は互変異性によりエナミン型構造をとり、隣接する **1** のベンゾチアゾール環との π - π 相互作用によって積層していることがわかった (Fig. 1c)。450 nm の紫外線照射により **1** の結晶が緑色発光することも見出した。また、**2** の CH₂Cl₂/エタノール溶液を空気下、室温で静置したところ、化合物 **3** の生成を確認した (Fig. 1d)。発表では、**1** や **2** の TEMPO との反応性についても報告する。

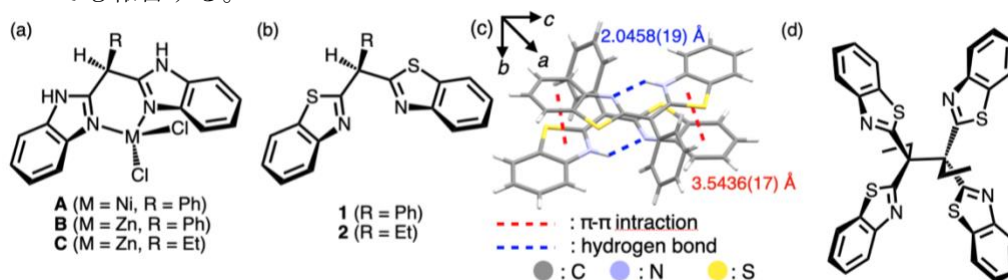


Fig. 1 (a)錯体 **A–C** の構造. (b)化合物 **1** および **2** の構造. (c)**1** の結晶構造. (d)化合物 **3** の構造.

1) Ohta, S. *et al.* (a) *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 4046–4053; (b) *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19890–19898.
2) (a) Avendano, C. *et al.* *Heterocycles* **1989**, *29*, 165–180. (b) Florio, S. *et al.* *Heterocycles* **1986**, *24*, 2215–2218.

キラルなマレイミド-フラン付加体が形成する固溶体の熱分析と結晶構造解析

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²) ○小林嶺¹・桶谷龍成²・久木一朗²

Thermal analysis and crystal structure analysis of solid solution formed by chiral maleimide-furan adduct (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Rei Kobayashi,¹ Ryusei Oketani,² Ichiro Hisaki²

Crystallization-induced deracemization has attracted attention as a resolution method of extracting enantiopure crystals from racemate by converting an enantiomer to the other enantiomer. Although the conditions under which it can be applied are understood, the driving force to convert a suspension consisting of a racemic mixture to enantiopure is unclear. We hypothesized that the driving force is a change to a thermodynamic equilibrium state. We focused on a partial solid solution, in which the composition of the crystalline phase is expected to converge to the solid solubility limit. Herein, we synthesized the chiral maleimide-furan adduct **1**, which has been reported that the deracemization converged to 49%*ee*¹, constructed a melting point phase diagram, and analyzed the crystal structures at various compositions. We will discuss details of crystal structures and solid state landscape based on the phase diagram.

Keywords : Chirality; Deracemization; Solid Solution

結晶化によるデラセミ化は、キラル化合物のラセミ体を純粋なエナンチオマーに変換しつつ、結晶として取り出す手法であり、効率的な光学分割法として注目されている。適用できる条件は理解されているものの、キラリティ増幅の駆動力は理解されていない。すなわち、ラセミ体懸濁液がキラルな懸濁液へと変換される駆動力は明らかでない。本研究では、この駆動力が熱力学的平衡状態への変化であると仮説を立て、固溶体を形成する系に注目した。部分固溶体を形成する系が熱力学的に安定な相へと変換されるのであれば、結晶相の組成は固溶限界に収束すると予想される。本研究では、デラセミ化が49%*ee*で収束することが報告されているキラルなマレイミド-フラン付加体 **1** に注目し¹、融点相図の構築とさまざまな組成における結晶構造解析を行った (Figure 1)。融点相図は **1** が40%*ee*付近に共晶様となる2種類の固溶体を与えることを示唆している。本発表では構造解析の詳細と合わせて報告する。

(1) Uemura, N.; Toyoda, S.; Shimizu, W.; Yoshida, Y.; Mino, T.; Sakamoto, *Symmetry* **2020**, *12*, 910.

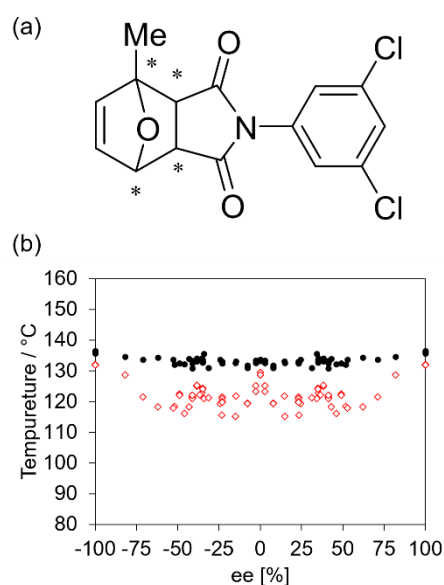


Figure 1. (a) Chiral maleimide-furan adduct **1**. (b) Binary phase diagram for various composition. Red rectangles indicate the onset temperatures for the first peak, black circles indicate the peak temperatures for the second peak.

軸不斉をもつナフタミド誘導体のラセミ化合物からコングロメレートへの構造転移

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²) ○池田 紗希¹・桶谷 龍成²・久木 一朗²

Structural transition behavior of axially chiral naphthamide derivative from racemic compound to conglomerate (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Saki Ikeda,¹ Ryusei Oketani,² Ichiro Hisaki²

Chiral crystal is a promising material class for applications such as circularly polarized light emission materials and nonlinear optical materials. The purpose of the study is to develop a novel method for preparing chiral crystals through structural transition. Herein, we investigated crystallization and structural transition behavior of axially chiral naphthamide derivative **1**. Powder crystals of the racemic compound underwent a structural transition to conglomerate crystals upon heating, as confirmed by PXRD measurements. The time course of the structural transition was quantitatively analyzed, and the rate constant was calculated based on Avrami plot. The single-crystal-to-single-crystal nature of the transition was characterized using differential interference contrast microscopy and SCXRD.

Keywords : Chirality; Structural transition; Axial chirality; racemic compound; conglomerate

キラル結晶は非線形光学特性などをもつ材料への応用の観点から有望な材料群である。本研究では軸不斉をもつナフタミド誘導体 **1** の結晶の構造転移におけるキラリティ制御を目的とし、化合物の結晶化および構造転移挙動について調べた。粉末 X 線回折測定により、**1** のラセミ化合物の粉末結晶が加熱によってコングロメレート結晶へと構造転移したことを確認した (Figure 2)。異なる温度で構造転移の経時変化を追跡し、Avrami の式に基づいてフィッティングを行い、転移の速度定数を見積もった。さらに、単結晶 X 線構造解析および微分干渉顕微鏡観察から単結晶性を維持した構造転移であることを確認した (Figure 3)。

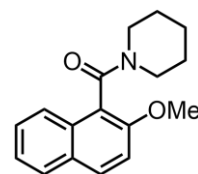


Figure 1. Molecular structure of **1**.

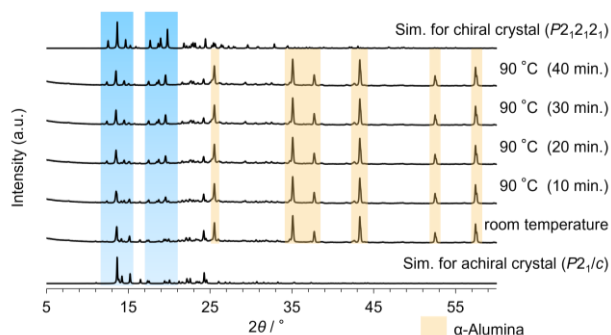


Figure 2. Time course of PXRD patterns for achiral crystals of **1** at 90 °C. α -Alumina was used as internal standard.

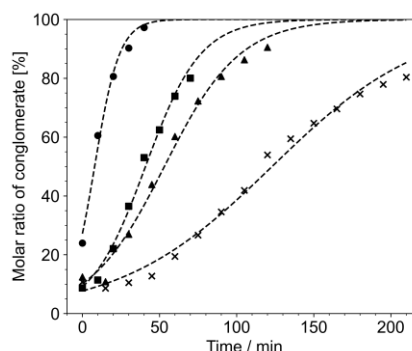


Figure 3. Time course of molar ratio of conglomerate upon the transition at (●) 90 °C, (■) 85 °C, (▲) 80 °C, and (×) 75 °C.

ブタジインを導入したクリセン誘導体の合成と結晶構造および高圧下での蛍光挙動の追跡

(阪大院基礎工¹) ○神山凌弥¹・新堀魁星¹・中本有紀¹・加賀山朋子¹・桶谷龍成¹・久木一朗¹

Synthesis, crystal structure and fluorescence behavior under high pressure of butadiyne-modified chrysene derivative (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○ Ryoya Kamiyama¹, Kaisei Niibori¹, Yuki Nakamoto¹, Tomoko Kagayama¹, Ryusei Oketani¹, Ichiro Hisaki¹

The physical properties of π -conjugated molecules can be tuned by applying pressure that causes shrinkage of intermolecular distances. For example, the conductivity of phenanthrene increases due to the increase interorbital interactions [1]. However, it is a challenge to maintain these physical properties under ambient pressure because these changes are reversible. To keep the physical properties, the structure needs to be maintained after pressure release. In this study, we designed, synthesized, and crystalized a chrysene derivative **1** with butadiynyl side chains for the purpose of immobilizing the crystal structure through topochemical polymerization under high pressure. Fluorescence spectra for single crystals of **1** under high pressure was measured using diamond anvil cell. As a result, the red-shift of fluorescence band was observed. In this presentation, we will discuss the synthesis, crystal structure, and solid-state fluorescence behavior under high pressure in detail.

Keywords : diamond anvil cell, π -conjugated compound, high pressure, crystal structure, optical property

π 共役系化合物の結晶に圧力を印加すると、分子間空隙の収縮に伴い物性が変化することが知られている。例えばフェナントレンに圧力を印加すると導電性が増加する[1]。しかし、この変化は圧力に対して可逆的であるため、高圧下での物性を常圧で保持することは困難である。これらの物性を常圧で実現するためには、圧力解放後も構造を保持する必要がある。そこで本研究は高圧下でのトポケミカル反応による集積構造の固定化を志向し、クリセンを基盤にジイン骨格を導入した誘導体 **1** を設計し、合成及び結晶化を行った (Figure 1a)。ダイヤモンドアンビルセルを用いて **1** の結晶に圧力を印加しながら、蛍光スペクトルを測定したところ、圧力が増加するにしたがって発光帯の長波長シフトが観察された。(Figure 1b)。本発表では **1** の合成と結晶化および高圧下での蛍光挙動について詳細に報告する。

[1] Shim, J. H. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 13888.

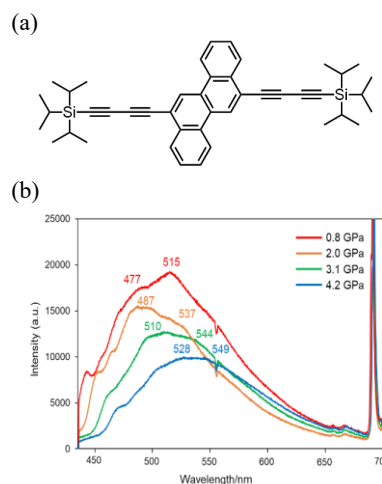


Figure 1. (a) Target compound **1** in this study. (b) fluorescence spectra of **1** in the solid state under ambient and high pressure ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

9,10-ジシラトリプチセンー挙骨格構築反応を利用した共有結合性二次元有機構造体の合成

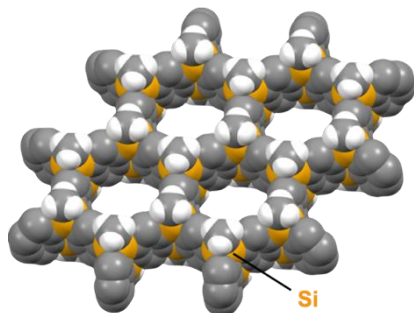
(科学大化生研¹・科学大物質理工²・科学大 ASMat³) ○山原 奈々^{1,2}・小倉 真理^{1,2}・庄子 良晃^{1,2,3}・福島 孝典^{1,2,3}

Synthesis of a Two-Dimensional Covalent Organic Framework Using a One-Pot 9,10-Disilatriptycene Skeleton Construction Reaction (¹*CLS, Science Tokyo*, ²*Sch. Mater. Chem. Tech., Science Tokyo*, ³*ASMat, Science Tokyo*) ○Nana Yamahara,^{1,2} Makoto Ogura,^{1,2} Yoshiaki Shoji,^{1,2,3} Takanori Fukushima^{1,2,3}

Covalent organic frameworks (COFs) with a microporous structure have attracted attention in terms of, for example, separation, storage, and catalytic applications. We recently discovered a new reaction that allows for one-pot, high-yield construction of a 9,10-disilatriptycene skeleton from a silyl-substituted benzene derivative. Using this reaction, we have investigated the synthesis of a two-dimensional COF with a microporous honeycomb structure. In this presentation, we will report the results of the above experiments.

Keywords: Covalent organic framework; Two-dimensional material; Microporosity; 9,10-Disilatriptycene; Honeycomb lattice

ミクロ多孔性を有する共有結合性有機構造体 (COF) は、小分子分離、貯蔵や触媒応用などの観点から注目されている。我々は最近、ケイ素官能基が置換したベンゼン誘導体を原料として、三次元的なプロペラ構造からなる 9,10-ジシラトリプチセン骨格をワンポットかつ高収率で構築できる新反応を見いだした。この反応を利用して、ケイ素原子がハニカム格子の各頂点に導入された新規二次元 COF の合成を検討したので報告する。



- [1] (a) D. W. Burke, Z. Jiang, A. G. Livingston, W. R. Dichtel, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2300525.
(b) R.-R. Liang, S.-Y. Jiang, R.-H. A, X. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 3920.

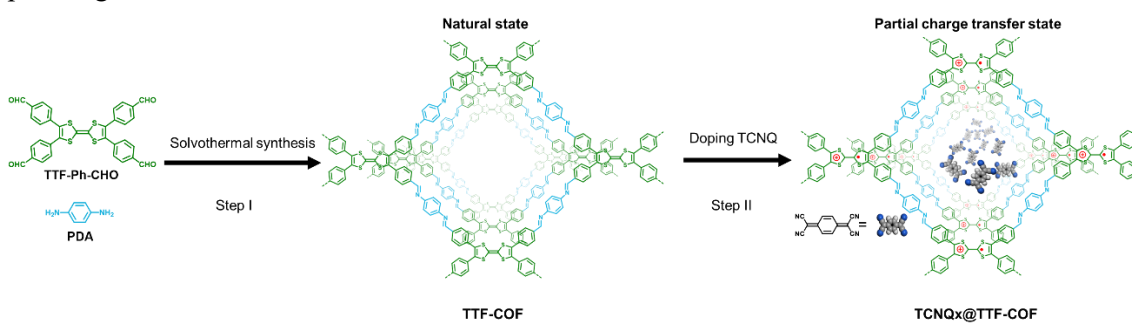
Electronic State Modulation in TTF-Based Covalent Organic Framework based on Band-Filling Engineering

(¹Graduate School of Science, Kyoto University) ○Xinyu Li,¹ Yukihiro Yoshida,¹ Soichiro Yasaka,¹ Mitsuhiro Maesato¹ and Hiroshi Kitagawa¹

Keywords: Covalent organic frameworks, Charge-transfer, Band-filling control

Charge-transfer (CT) molecular solids, as important electroactive organic materials, have drawn much attention for their potential application various electronic devices. However, the composition of constituent molecules often affects the aggregation structure,¹ which leads to the difficulty in controlling the electronic state. In this study, we implemented the incorporation of an electron acceptor, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), into the pore of an electron-donating tetrathiafulvalene (TTF)-based covalent organic framework (COF) with various doping ratios. Optical, transport, and magnetic measurements confirmed the success of band-filling control, i.e., the control of the Fermi level while keeping the π -stacking structure of TTF-COF.

TTF-COF was synthesized by an acid-catalyzed Schiff-base condensation reaction between 2,3,6,7-tetra(4-formylphenyl)-TTF with *p*-phenylenediamine under solvothermal conditions.² TCNQ-doping was performed by immersing polycrystalline TTF-COF in CH₂Cl₂ solution with different concentrations of TCNQ. Raman and FT-IR spectra of TCNQ_x@TTF-COF prepared with different nominal ratio. And the *x* value increased with increasing the nominal ratio and eventually saturated at approximately 0.66.^{3,4} Thermal conductivity and susceptibility gradually increase to 6.69×10^{-4} S cm⁻¹ and 3.38×10^{-4} emu mol⁻¹, respectively, as the nominal TCNQ ratio increases, while exhibiting semiconducting and Pauli-like paramagnetic behavior.



1) G. Saito and Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, 80, 1–137. 2) S. L. Cai *et al.*, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 4693–4700. 3) R. Bozio *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 2282–2293. 4) J. S. Chappell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2442–2443.

ダイポールを有する新規トリプチセンの合成とその物性

(北海道大学大学院総合化学院¹・北海道大学化学反応創成研究拠点²) ○山本 光¹・陳 旻究²

Investigation of the synthesis and properties of novel dipolar trypticene derivatives (¹*Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Hikaru Yamamoto,¹ Mingoo Jin²

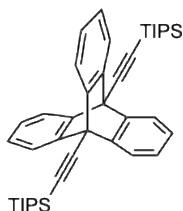
Triptycene, a highly symmetrical propeller-shaped molecule with a rigid framework, has been utilized in various fields as a component of molecular machines and supramolecular assemblies.^{1,2)} Although numerous triptycene derivatives have been synthesized, there are very few reports on the dipole-containing triptycenes.³⁾ In this study, we focus on the synthesis of novel triptycene derivatives possessing fluorine atoms as dipole and investigate their crystal structures and physical properties. In this presentation, we will describe a comparative analysis of the crystal structures and thermal properties of dipolar and non-dipolar triptycene derivatives, highlighting the influence of fluorine dipoles on the solid-state properties of triptycene.

Keywords : *Organic crystal; Organic molecule; Triptycene*

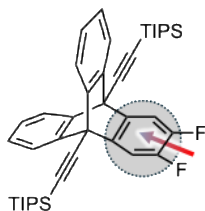
トリプチセンは、剛直な骨格と高い対称性を持つプロペラ型分子であり、分子マシンや分子集合体の構成要素として広く利用されている^{1,2)}。これまでに様々なトリプチセン誘導体が合成されているものの、ダイポールを有するトリプチセンの合成に関する報告例は非常に少ない³⁾。本研究では、トリプチセン骨格にフッ素ダイポールを導入した新規トリプチセン誘導体を合成し、それらの結晶構造および物性を調査した。本発表では、ダイポーラートリプチセンとノンダイポーラートリプチセンの結晶構造および熱物性を比較し、フッ素ダイポールがトリプチセンの固体物性に与える影響について報告する。

◆ This work: Synthesis and Physical Properties of Dipolar Triptycene with Fluorine

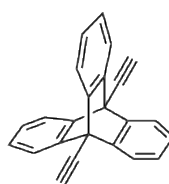
~non-dipolar 1~



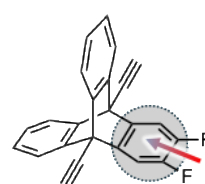
~dipolar 1~



~non-dipolar 2~



~dipolar 2~



1) Gu, M.-J.; Wang, Y.-F.; Han, Y.; Chen, C.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10047–10067.

2) Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Martin, C. J.; Fukushima, T. *Polym. J.* **2024**, 1–28.

3) Charushin, V. N. et al., *Mendeleev Commun.* **2005**, *15*, 45–46.

トリアルキルシリル基を有するドナー・アクセプター型分子の結晶内配列構造と固体光物性

(北大院総化¹・北大 WPI-ICReDD²・北大院工³) ○米澤 毅治¹・陳 旻究²・伊藤 肇^{2,3}

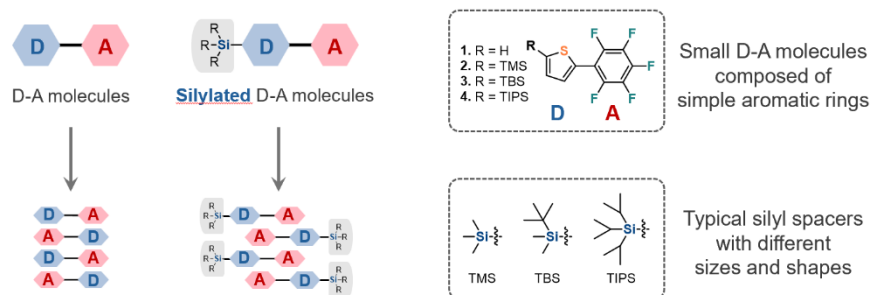
Crystal Structures and Solid State Photophysical Properties of Donor-Acceptor Type Molecules Possessing Trialkylsilyl Groups (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, ³*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*) ○Takeharu Yonezawa,¹ Mingoo Jin,² Hajime Ito^{2,3}

In organic crystals, trialkylsilyl groups are utilized as spacers to modify their molecular arrangement. Moreover, it is suggested that the photophysical properties in the solid state can be modulated by fine-tuning of the arrangement of donor-acceptor (D-A) type molecules. In this study, we introduced various trialkylsilyl groups at the edge of these molecules to obtain the different crystal structures as well as the photophysical properties. We adopted thiophene and pentafluorobenzene as the donor and the acceptor and synthesized four molecules (R=H; **1**, R=TMS; **2**, R=TBS; **3**, R=TIPS; **4**) (see the figure below). We found that the four molecules showed different arrangements in crystals. In addition, we observed that the excitation and emission spectra of the four crystals differed as well as the photoluminescence quantum yields.

Keywords : Organic Crystals; D-A molecules; Steric Effect; π - π interactions; Organosilane

有機結晶において、トリアルキルシリル基は分子配列を調整するスペーサーとして利用されている¹⁾。一方、ドナー・アクセプター型分子(D-A 型分子)は結晶内の分子配列を微調整することで、固体発光物性を制御できると考えられている²⁾。本研究では、D-A 型分子の末端にトリアルキルシリル基を導入した結果、結晶構造と固体発光物性に差異が生じることを見出した。

ドナーであるチオフェンの2位に、アクセプターであるペンタフルオロベンゼンを結合した構造を基本骨格とし、チオフェンの5位に水素(R=H; **1**)またはシリル基(R=TMS; **2**, R=TBS; **3**, R=TIPS; **4**)を有する分子を合成した(下図)。4つの分子の結晶構造はシリル基の立体障害に応じてそれぞれ異なり、励起・発光波長と発光量子収率にも違いがあった。本発表では、結晶構造と発光物性の詳細について説明する。



1) Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9482–9483.

2) Yamada, S.; Mitsuda, A.; Miyano, K.; Tanaka, T.; Morita, M.; Agou, T.; Kubota, T.; Konno, T. *ACS Omega* **2018**, 3, 9105–9113.

波長選択的赤外線放射を用いた結晶多形制御

(阪大院工¹・日本ガイシ²) ○藤内 謙光¹・近藤 良夫²

By wavelength-selective infrared radiation during recrystallization, we have been able to control the interactions between molecules and regulate different crystal polymorphs. (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²NGK INSULATORS) ○Norimitsu Tohnai¹, Yoshio Kondo²

Polymorphism control is a critical process in the development of pharmaceuticals and functional materials. In the case of pharmaceuticals, different polymorphs can lead to alterations in properties such as solubility and stability, which can significantly impact the bioavailability of drugs. Typically, polymorphism is managed by altering factors such as the solvent, temperature, rate, and recrystallization method during the process. In this study, we developed a wavelength-selective infrared radiation device using metamaterials and successfully controlled the polymorphism of active pharmaceutical ingredients (APIs) by irradiating specific wavelengths of infrared during recrystallization. Small and medium organic molecules aggregate through non-covalent bonds such as van der Waals forces, hydrogen bonds, and π - π interactions between molecules, and crystals are constructed hierarchically. Infrared radiation has been shown to directly excite the vibration of functional groups involved in intermolecular interactions, thereby inhibiting the formation of specific bonds. Additionally, these molecules are solvated in their solutions, and selective desolvation can be promoted by infrared radiation. These effects can be utilized to control crystal polymorphism. In this presentation, we will discuss the control of crystal polymorphism of active pharmaceutical ingredients, including ritonavir and febuxostat.

Keywords : polymorphs, wavelength-selective infrared radiation

結晶多形を制御することは医薬品や機能性材料の開発において極めて重要なプロセスである。特に医薬品開発において異なる結晶多形は、溶解度や安定性などの性質に変化をもたらし、医薬品の吸収速度や生物学的利用能に重大な影響を与える。さらにそれに付随して結晶多形の制御は、製薬会社の特許および開発戦略を大きく左右する。一般的に結晶多形は再結晶時の溶媒や温度、速度、再結晶方法によって制御される。今回我々はメタマテリアルを用いた波長選択的に赤外線放射可能なデバイスを開発し、再結晶時に特定波長の赤外線を照射することによって医薬品原薬（API）の結晶多形の作り分けに成功した。結晶化する際、医薬品原薬などの有機低分子～中分子は、分子間に働くファンデルワールス力、水素結合、 π - π 相互作用などの非共有結合によって集合し、階層的に結晶が構築される。赤外線はこれら分子間力にかかわる官能基を直接振動励起することができ、特定の結合形成および結晶核成長を阻害することができる。また、それらの分子は溶媒中で溶媒和されており、赤外線を照射することにより選択的な脱溶媒和を促進することができる。これらの作用により結晶多形を制御することができた。本発表ではリトナビルやフェブキソスタットを始めとした医薬品原薬の結晶多形制御に関して発表する。

高フッ素化トリフェニルメチルアミンと 1,8-アントラセンジスルホン酸からなる蛍光性多孔質有機塩の構築と PFAS の検知

(阪大院工) ○中島蒼生・中村彰太郎・藤内謙光

Construction of fluorescent porous organic salts composed of highly fluorinated triphenylmethylenes and 1,8-anthracenedisulfonic acid for PFAS detection (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Soki Nakajima, Shotaro Nakamura, Norimitsu Tohnai

Among organic fluorine compounds, particular attention has been drawn to perfluoroalkyl substances (PFAS) due to concerns regarding their toxicity and environmental impact. Therefore, the development of easy detection methods for these PFAS is highly demanded.

We have previously reported porous organic salts (POSs) with high inclusion ability and guest-responsive fluorescence properties. The POSs were constructed by self-assembly of supramolecular clusters formed by combining triphenylmethylenes (TPMA) and 1,8-anthracenedisulfonic acid (1,8-ADS). In this study, we focus on the specific interaction between fluorine atoms. The POSs with perfluorinated environment were constructed by combining TPMA- n F ($n = 1, 2, 3$) and 1,8-ADS. Here we report the potential for detection of PFAS using fluorinated POSs.

Keywords : Porous Organic Salts, Supramolecule, PFAS, Fluorescence

有機フッ素化合物の中でパーフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物(PFAS)は有害性や環境汚染の懸念が示されており、PFAS をより容易に検知する技術が求められている。

我々はこれまでにトリフェニルメチルアミン(TPMA)と 1,8-アントラセンジスルホン酸(1,8-ADS)を組み合わせることにより、高い包接能とゲスト応答的蛍光特性を持つ多孔質有機塩(POSs)について報告している¹⁾。本研究では、フッ素間の特異的な相互作用に注目し、TPMA のそれぞれのベンゼン環にフッ素原子を最大 3 つ導入した TPMA 誘導体 (TPMA- n F ($n = 1, 2, 3$)) と 1,8-ADS を組み合わせることで、パーフルオロ環境を有する POSs を構築した (Figure)。本発表ではパーフルオロ化 POSs を用いた PFAS 検知の可能性について報告する。

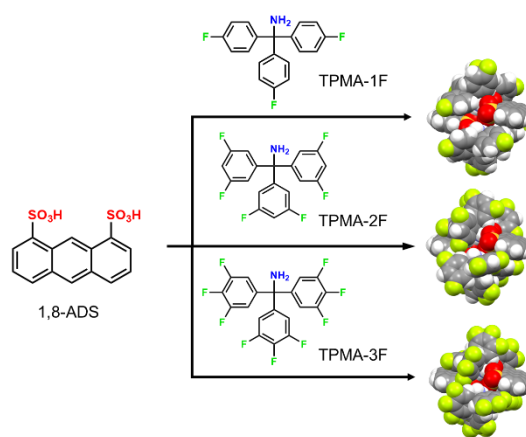


Figure. The construction of supramolecular clusters.

1) T. Hinoue, M. Miyata, I. Hisaki, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 51,155-158.

含フッ素アニオンからなる有機イオン結晶のガス吸着特性および多孔性評価

(東北大理¹⁾) ○丹沢 駿介¹・豊田 良順¹・坂本 良太¹・高石 慎也¹

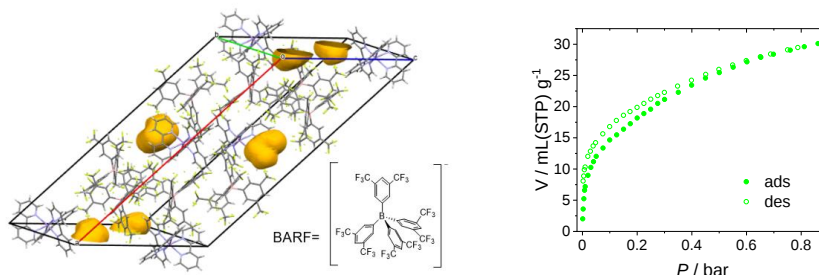
The gas adsorption properties and porosity evaluation of organic ion crystals consisting of fluoride anions (¹*Faculty of Science, Tohoku University,*) ○Shunsuke Tanzawa,¹ Ryojun Toyoda,¹ Ryota Sakamoto,¹ Shinya Takaishi¹

Porous materials like MOFs, COFs, and HOFs have been extensively studied. Although these materials exhibit high specific surface areas, the structures of their constituent parts are restricted to preserve the pores within the framework. In this study, the ionic crystal composed of a fluorinated organic anion with CF₃ groups enabling gas adsorption¹⁾ was synthesized and evaluated for porosity via structural and gas adsorption analyses. Crystals synthesized via liquid-liquid diffusion formed discontinuous voids through single-crystal-to-single-crystal transition after solvent removal. CO₂ adsorption at 195 K revealed experimental values consistent with the calculated void volume.

Keywords : *Ionic Crystals; Porous Materials*

近年多孔性材料として、金属有機構造体(MOFs)や共有結合性有機構造体(COFs)、水素結合性有機構造体(HOFs)が盛んに研究されている。これらは高い結晶性と比表面積を誇るものの、その構成分子の構造は構造体中の空間を保つために限定的な設計を取らざるを得ない。本研究では、CF₃基によって結晶内部へのガス導入が予測される含フッ素有機アニオン²⁾からなるイオン結晶を合成し、その構造解析とガス吸着測定から多孔性評価を行った。

液-液拡散法により結晶を合成し、その結晶溶媒が取り除かれることにより、単結晶-単結晶転移を伴って、結晶内に不連続な空孔が生じることを確認した(左図)。また、195KでのCO₂吸着測定を行いBET法により解析した結果、結晶のVoid計算により得られる吸着量の計算値と近い実測値が得られた(右図)。この結果は、結晶中の不連続な空孔に十分に気体がアクセスできることを示唆している。



左: Mn(bpy)₃BARF₂ の Void 図 右: Mn(bpy)₃BARF₂ の 195 K での CO₂ 吸着等温線

1) *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**, 16873–16877.

遠隔立体効果による銅(I)多核錯体の発光色スイッチング

(京大院工) ○小柴 今日子・杉安 和憲・渡邊 雄一郎

Luminescence switching of tetranuclear copper(I)-pyrazolate complexes through a remote steric control (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kyoko Koshiba, Kazunori Sugiyasu, Yuichiro Watanabe

Luminescent multinuclear metal complexes have been studied intensely for their attractive optical properties induced by metallophilic interactions. These optical properties strongly correlate with their multinuclear complex structure formed by metal ions. In this study, we develop luminescent tetranuclear copper(I) complex systems with emissions whose colors can be changed by the conformation of propyl substituents of pyrazole ligands and positions of Cu₄ core ions (**Cu₄(*n*-Pr-pz)₄**). By tuning extrinsic physical and chemical stimuli (i.e. heat, and solvent vapor treatment), polymorphs of **Cu₄(*n*-Pr-pz)₄** with different luminescent wavelengths emerge that allow emission switching behavior from blue ($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$) to yellow ($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$).

Keywords : conformational polymorphism; stimuli-responsiveness; vapochromism; luminescent material; metallophilic interaction

11 族遷移金属間相互作用を有する多核金属錯体は、高効率リン光発光や刺激応答性発光など興味深い光物性を有する¹⁾。その光物性は、金属イオンが形成する多核構造に強く影響を受ける。本研究では、プロピル基を有するピラゾールを配位子にもつ銅(I)四核錯体(**Cu₄(*n*-Pr-pz)₄**)²⁾を合成した。複数の配座をとりうるプロピル基を導入することで、四核錯体の立体構造変化を可能にした。

Cu₄(*n*-Pr-pz)₄ の固体粉末は、紫外光照射下で青色発光($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$, 構造 **1**)を示した。得られた粉末に外部刺激を加えることによって緑色発光($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$, 構造 **2**)と黄色発光($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$, 構造 **3**)を示す粉末へ可逆的に変化することを見出した (**Fig. 1**)。単結晶 X 線構造解析の結果、プロピル基の配座変化と多核構造の変化によって発光色のスイッチングが生じることを明らかにした。

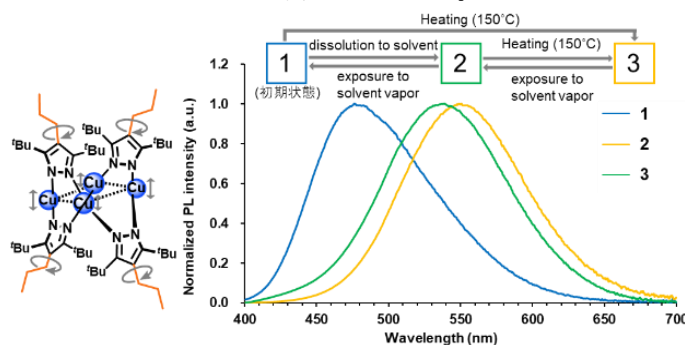


Fig. 1 Molecular design and the PL spectrum changes of **Cu₄(*n*-Pr-pz)₄** induced by external stimuli

1) P. C. Ford et al., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3625. 2) K. Fujisawa et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 2977; H. V. R. Dias, M.A. Omary et al., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 14979; Y. Watanabe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144 (23), 10186

2,2'-チオジフェノール誘導体と 1-ピレンカルボン酸を配位子とする四核亜鉛錯体の結晶による有機分子の選択的捕捉

(東北大院工) ○下河原 佑衣・原 佳祐・佐藤 玲温・諸橋 直弥・服部 徹太郎

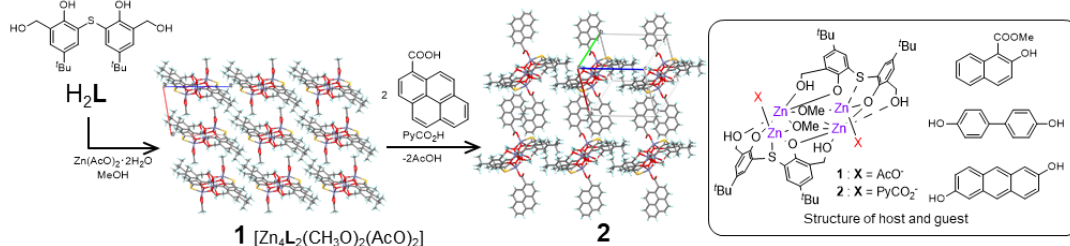
Selective collection of organic molecules with crystals of a tetranuclear zinc complex ligated by 2,2'-thiodiphenol derivative and 1-pyrenecarboxylic acid (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Yui Shimokawara, Keisuke Hara, Reon Sato, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

For the establishment of separation method for organic compounds with low environmental load, the development of separation materials that can efficiently and selectively collect target molecules has been desired. We previously reported the selective inclusion method of organic molecules with crystals of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene (**TCA**).¹ To expand guest-scope, we have also studied the development of metal complex type host ligated by 2,2'-thiodiphenol derivative (**H₂L**) having partial structure of **TCA**. In this study, we try the selective inclusion of organic molecules using the guest recognition space in the crystals of a tetranuclear zinc complex ligated by **H₂L** and 1-pyrenecarboxylic acid. Treatment of tetranuclear zinc complex **1**, which was prepared by the reaction of **H₂L** and Zn(OAc)₂·2H₂O, with 1-pyrenecarboxylic acid affords complex **2** having wide-space in the crystal. By the combination of the simulation for the structure of inclusion crystals with guest and the experimental evaluation of the inclusion ability, it was found that the crystal of **2** can selectively include several guest molecules in the presence of similar structural compounds.

Keywords : Host crystal, Metal complex

低環境負荷な有機化合物精製法の確立のため、目的化合物を高効率・高選択的に捕捉する分離材料の開発が望まれている。我々は、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン(**TCA**)の結晶による有機分子の選択的捕捉に成功している¹⁾。さらなるゲスト適用性の拡張を指向して、**TCA** 部分構造である 2,2'-チオジフェノール誘導体(**H₂L**)を配位子とした金属錯体型ホストの開発を行っている。本研究では、**H₂L** と 1-ピレンカルボン酸を配位子とした四核亜鉛錯体の結晶中におけるゲスト認識空間を用いた有機分子の選択的捕捉について検討した。

H₂L と酢酸亜鉛二水和物から四核亜鉛錯体 **1** を調製したのち、**1** と 1-ピレンカルボン酸から広い空間を持つ錯体 **2** の結晶を調製した。ゲスト包接結晶構造のシミュレーションと実験による包接能評価を組み合わせることにより、**2** の結晶が下図に示すようなゲスト分子を類似構造化合物共存下で高選択的に包接することを明らかにした。



1) N. Morohashi, T. Hattori, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2018**, 90, 261.

ソルベントグリーン 3 結晶の光熱共振固有振動の偏光依存性

(早大院先進理工¹・早大ナノ・ライフ機構²) ○長谷部 翔大¹・萩原 佑紀¹・朝日 透^{1,2}・小島 秀子²

Polarized light dependence of photothermally resonated natural vibration of Solvent Green 3 crystals (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University*) ○Shodai Hasebe,¹ Yuki Hagiwara,² Toru Asahi,^{1,2} Hideko Koshima²

Photomechanical crystals have been expected to be applicable to light-fueled actuators and soft robots.¹⁻⁵ Crystals of Solvent Green 3 (**1**) exhibit high-speed, significant oscillation by broad-wavelength unpolarized light from UV to visible, and near infrared.⁵ In this work, we observed oscillation of crystal **1** upon linearly polarized 375-nm UV light; it oscillated with different displacements depending on the polarization direction. Upon linearly polarized 638-nm visible light irradiation, the crystal oscillation exhibited a different polarization direction dependence than under UV light. The polarization direction dependence of the oscillation could be attributed to the polarization dependence of the absorbance of the crystal derived from the direction of the transition dipole moments.

Keywords : Solvent Green 3; Photomechanical crystals; Crystal oscillators; Photothermally resonated natural vibration; Linearly polarized light

光を当てると屈曲などの巨視的な動きを示すフォトメカニカル結晶は、光で駆動するアクチュエータやソフトロボットなどへの応用が期待されている¹⁾。我々の研究グループはこの十数年間、光異性化¹⁾や光熱効果^{2,3)}、光熱共振固有振動^{4,5)}に基づき様々なフォトメカニカル結晶を開発してきた。アントラキノン染料のソルベントグリーン 3 (**1**, 図 1a) 結晶は紫外、可視、近赤外光(非偏光)のいずれでも光熱共振固有振動で大きく高速で振動する⁵⁾。本研究では 375 nm の紫外直線偏光を **1** 結晶に照射したところ(図 1b)、偏光方向に応じて異なる大きさを振動した(図 1c)。638 nm の可視直線偏光を照射すると、興味深いことに紫外光とは異なる偏光方向依存性を示した。遷移双極子モーメントの方向に由来する吸光度の偏光依存性により、振動の偏光依存性が生じたと考えられた。

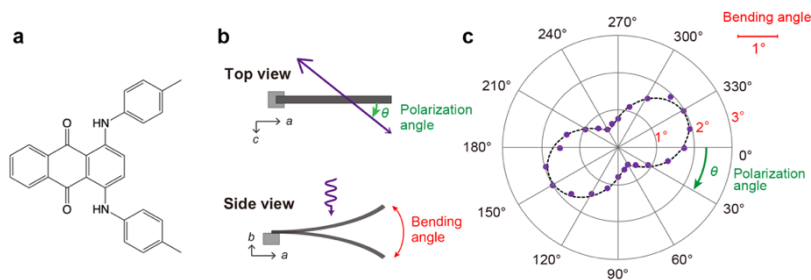


図 1. (a) **1** の化学式 (b) 偏光角と屈曲角の定義 (c) 375nm の紫外直線偏光照射時の屈曲角の偏光方向依存性

1) *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics*; Koshima, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2020**. 2) Y. Hagiwara, T. Taniguchi, T. Asahi, H. Koshima, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4876–4884. 3) S. Hasebe, Y. Hagiwara, J. Komiya, M. Ryu, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Katayama, D. Yamanaka, A. Furube, H. Sato, T. Asahi, H. Koshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8866–8877. 4) Y. Hagiwara, S. Hasebe, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Asahi, H. Koshima, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1354. 5) S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Goto, T. Ryu, T. Ehara, T. Ogawa, K. Miyata, K. Onda, R. Morioka, J. Morikawa, T. Asahi, H. Koshima *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2410671.